

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-067094

(43)Date of publication of application : 26.03.1987

(51)Int.Cl.

C07F 7/28
G03G 5/06

(21)Application number : 60-205541

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.09.1985

(72)Inventor : SUZUKI TETSUYOSHI
MURAYAMA TETSUO
ONO HITOSHI
OTSUKA SHIGENORI
RIN MAMORU

(54) CRYSTALLINE OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE AND PHOTOSENSITIVE MATERIAL FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

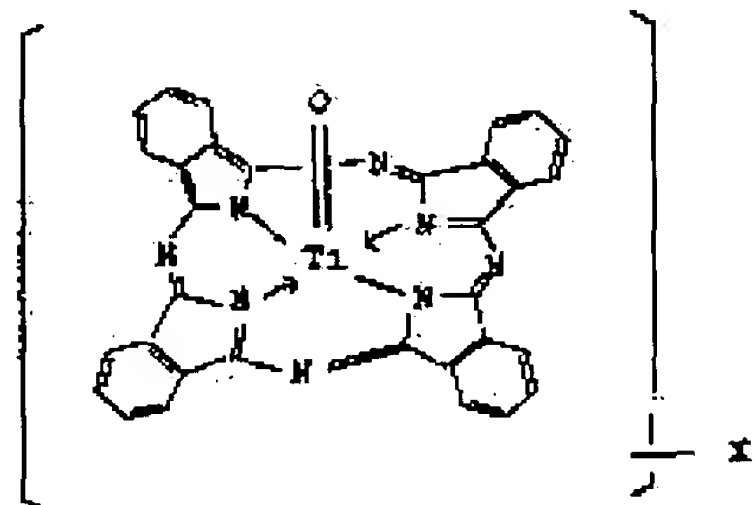
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The compound having the following X-ray diffraction spectrum. Strong diffraction peaks at 9.3° , 10.6° , 13.24° , 15.1° , 15.7° , 16.1° , 20.8° , 23.3° , 26.3° and 27.1° (Bragg's angle $2\theta, \pm 0.2^\circ$). the diffraction peak at 26.3° has highest intensity. The intensity of the diffraction peaks at $4W8^\circ$ is $\leq 5\%$ of that of the 26.3° peak.

EXAMPLE: The compound of formula.

USE: Photosensitive material for electrophotography. It has high sensitivity and excellent electrical characteristics.

PREPARATION: The objective compound can be produced e.g. by reacting 1,2-dicyanobenzene (o-phthalodinitrile) with a titanium halide in an inert solvent under heating, treating the reaction product with hot water until the pH of the washing water reaches 5W7 and heat-treating the resultant oxytitanium phthalocyanine with N-methylpyrrolidone until the intensity of the peaks at $4W8^\circ$ reaches the above-mentioned level.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-67094

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月26日

C 07 F 7/28
G 03 G 5/06

3 0 2

8018-4H
7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑮ 発明の名称 結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび電子写真用感光体

⑯ 特 願 昭60-205541

⑰ 出 願 昭60(1985)9月18日

⑱ 発 明 者 鈴 木 哲 身 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 村 山 徹 郎 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑳ 発 明 者 小 野 均 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

㉑ 発 明 者 大 塚 重 徳 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

㉒ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび電子写真用感光体

2 特許請求の範囲

- (1) X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角
($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、
 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、
 26.3° 、 27.1° 、に強い回折ピークを示し、
この内ブラッグ角 26.3° の回折ピークの強
度が最も強く、かつ、ブラッグ角 $4 \sim 8^\circ$ の
回折ピークの強度がブラッグ角 26.3° の回
折ピークの強度に対して5%以下の強度であ
ることを特徴とする結晶型オキシチタニウム
フタロシアニン。

- (2) 少なくともオキシチタニウムフタロシアニン
がバインダーポリマー中に分散した電荷発生
層と、電荷移動層が積層した感光層を有する
電子写真用感光体において、
オキシチタニウムフタロシアニンが、そのX

線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、
 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、
 26.3° 、 27.1° に強い回折ピークを示し、
この内ブラッグ角 26.3° の回折ピークの強
度が最も強く、かつ、ブラッグ角 $4 \sim 8^\circ$ の
回折ピークの強度がブラッグ角 26.3° の回
折ピークの強度に対して5%以下の強度であ
ることを特徴とする電子写真用感光体。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、特定の結晶型のオキシチタニウム
フタロシアニン及び該化合物を電荷発生層に用
いた電子写真用感光体に関する。

<従来の技術>

従来から、フタロシアニン類、金属フタロシ
アニン類は、良好な光導電性を示し、例えば電
子写真用感光体などに使用されている。

また、近年、従来の白色光のかわりにレーザ
ー光を光源とし、高速化、高画質、ノンインパ

クト化をメリットとしたレーザービームプリンター等が広く普及するに至り、その要求に耐えうる感光体の開発が盛んである。

特にレーザー光の中でも近年進展が著るしい半導体レーザーを光源とする方式が種々試みられており、この場合、該光源の波長は 800 nm 前後であることから 800 nm 前後の長波長光に対し高感度な特性を有する感光体が強く望まれている。

この要求を満たす有機系の光導電性材料としては、スクアリック酸メチン系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素、チアビリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素等が知られている。

これらのうち、スクアリック酸メチン系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素、チアビリリウム系色素は、分光感度の長波長化が比較的容易ではあるが、繰返し使用する様な実用上の安定性に欠けており、ポリアゾ系色素は、吸収の長波長化が困難であり、かつ製造面で、工程

型の結晶型であつて、その製造が困難であり、又、安定した品質のものが得にくいという欠点がある。一方、 α 型銅フタロシアニンは、 α や β 型銅フタロシアニンに比べれば分光感度は長波長に伸びているが、 800 nm では感度が 750 nm に比べ急激に低下しており、発振波長に振れのある現在の半導体レーザー用には使いにくい性能となつている。このため、多くの金属フタロシアニンが検討され、オキシバナジルフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニン、クロルガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、などが、半導体レーザーの様な近赤外光に対して高感度なフタロシアニン類として報告されている。

しかし、これらのフタロシアニンを複写機やプリンター用の電子写真用感光体の電荷発生材料として用いるには、感度だけでなく、多くの要求性能を満足しなければならない。

が長く、かつ不純物の分離が難しいなどの難点がある。

一方、フタロシアニン系色素は、 600 nm 以上の長波長域に吸収ピークを有し、中心金属や、結晶型により、分光感度に変化し、半導体レーザーの波長域で高感度を示すものがいくつか発表されており、精力的に研究開発が行なわれている。

フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によつてもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。

無金属フタロシアニンでは Σ 型の結晶型のものが、光導電性が高く、かつ 800 nm 以上にも感度があるとの報告があり、又、銅フタロシアニンでは、多くの結晶型の内 δ 型が最も長波長域近感度を有していると報告されている。

しかし、 Σ 型無金属フタロシアニンは不安定

電気特性としては、初期特性として、半導体レーザー光に対し感度が高いだけでなく、帯電性が良好であり、暗減衰が小さいこと、残留電位が小さいことが必要であり、さらに、これらの特性が繰返し使用により大きく変化しないことが要求される。

特に最近では、感光体の長寿命化が重視され、電気特性が繰返し使用により変化しにくいことが強く求められている。

この点ではまだ十分に満足できるものはない。電気特性は、フタロシアニンの配位金属の種類で大きく異なるが、同じ金属フタロシアニンでも結晶形による特性の差は大きい。

例えば、銅フタロシアニンでは、 α 、 β 、 γ 、 δ 型などの結晶形の違いにより、帯電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが知られている。(澤田学;染料と染品」第24巻第6号、p.132(1977))又、結晶形により吸収スペクトルが異なることにより、分光感度も変化し、銅フタロシアニンでは δ 型の吸収が最も長

波長側にあり、分光感度も最も長波長側に伸びている。(熊野勇夫：電子写真学会誌第22巻、第2号、p.111(1984))

この様に結晶形による電気特性の違いは、無金属フタロシアニンや、他の多くの金属フタロシアニンに関し公知であり、電気特性の良好な結晶形をいかにして作るかという点に、多くの努力がなされている。

例えば、金属フタロシアニンの熱着膜を電荷発生層にする例が多いが、この熱着膜をジクロロメタンやテトラヒドロフラン等の有機溶剤に浸漬したり、溶剤蒸気にさらすことにより、結晶転移をおこさせ、電気特性を改良する例がアルミニウム、インジウム、チタニウムのフタロシアニンについて報告されている(特開昭59-158649号、特開昭59-44054号、特開昭59-49544号、特開昭59-155851号、特開昭59-166959号各公報参照。)。

その内、特開昭59-49544号および特開昭59-166959号公報には、電子写真用感光

して示されている。

これら、公知のオキシチタニウムフタロシアニンは、主に熱着により、電荷発生層を形成するものであり、しかも熱着後に溶媒蒸気にさらして結晶転移をおこさせる操作により、よりよく実用に耐える電荷発生層を得ているが、熱着法は塗布方式に比べ、設備投資額が大きく、しかも生産性に劣るためコスト高になるのが好ましくない。

そして、本発明者らの検討によれば、ブラッグ角 2θ 以下に強い回折ピークのあるオキシチタニウムフタロシアニンを使用する場合、特に、この分散液の塗布により電荷発生層を形成した感光体の性能は、必ずしも満足するものではないことが判つた。このことは、例えば、特開昭59-49544の実施例からも判る。即ち、塗布により形成した感光体は、熱着により形成した感光体に比べて帯電性が低く、残留電位は高くなり、感度は、熱着の場合に比べ約40%低下している。

体に特定の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを使用することが報告されている。

特開昭59-49544号公報では、オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型としては、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) = 9.2° 、 13.1° 、 20.7° 、 26.2° 、 27.1° に強い回折ピークを与えるものが好適であると記されており、X線回折スペクトル図が示されている。このスペクトルには、この他にもいくつかのピークがあり、 7° から 8° の間に、上記に次ぐ強度のピークの存在が示されている。

又、特開昭59-166959号公報では、オキシチタニウムフタロシアニンの熱着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1~24時間放置し、結晶形を変化させて、電荷発生層としている。

X線回折スペクトルは、ピークの数が少なく、かつ幅が広く、ブラッグ角(2θ) = 7.5° 、 12.6° 、 13.0° 、 25.4° 、 26.2° 、 28.6° に強い回折ピークを示すことが特徴と

この様に、オキシチタニウムフタロシアニンをを用いた感光体の性能が条件により変化するのには、オキシチタニウムフタロシアニンがいくつかの結晶型を有し、しかも結晶型により電気特性が異なることによる。

従つて、電気特性の良好な結晶型の製法検討が特に必要であるが従来は、生産性に劣る熱着法による検討が主であり、塗布方式に適したオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型の製造条件の検討は行なわれていない。

本発明者らは、上記の点に留意し、鋭意検討して、先に、ジクロロチタニウムフタロシアニンを熱水懸濁し、N-メチルピロリドン処理して得られるオキシチタニウムフタロシアニンが塗布方式に適していることを提案した(特開昭59-230982)。

かかる精製方法により得られるオキシチタニウムフタロシアニンは、従来の方法により得られるものに比べて一般に良好な電気特性を示すが、本発明者らが更に検討したところ、精製条

件により少なくとも数種類の結晶型のものが生成し、これらの結晶型間においても電気特性に差異があることを確認した。

本発明者らの検討によれば、特に、熱水懸濁の際、その溶液の pH が 5~7 付近になるまで充分洗浄すること（特願昭 60-12194）、更に、N-メチルピロリドン処理をブラッグ角 $4 \sim 8^\circ$ のピーク強度が一定以下になるまで充分行なうこと等によつて得られる特定の X 線回折パターンを示す結晶型オキシチタニウムフタロシアニンが、特に、感度、帯電性、暗減減、残留電位等が良好で、バランスのとれた電気特性を有することを知得し、本発明を完成するに至つた。

<発明の目的>

本発明の目的は、半導体レーザー用の近赤外光に対し高感度で、電気特性にすぐれ、かつ製造しやすい特定の結晶形を有する金属フタロシアニンをを用いて 750~800 nm 付近の長波長光に対し高感度でかつ他の電気特性も良好な

13.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°、27.1° に強い回折ピークを示し、この内、26.3° のピーク強度が最も強く、かつ、7.0°、7.6° の回折ピークが 26.3° のピーク強度に比べ 1/10 以下の強度である結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンである。

オキシチタニウムフタロシアニンとしては、例えば、下記一般式〔1〕

オキシチタニウムフタロシアニン及び該化合物を使用する電子写真用感光体を提供しようとするものである。

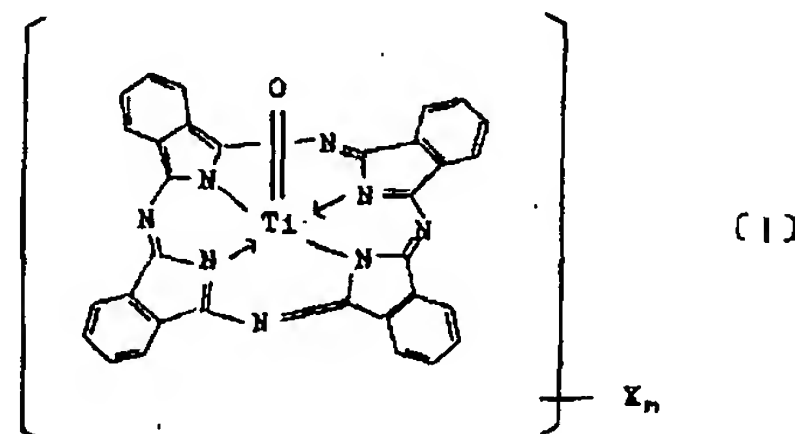
<発明の構成>

すなわち本発明の要旨は、

X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.3^\circ$) 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° 、 27.1° に強い回折ピークを示し、この内ブラッグ角 26.3° の回折ピークの強度が最も強く、かつ、ブラッグ角 $4 \sim 8^\circ$ の回折ピークの強度がブラッグ角 26.3° の回折ピークの強度に対して 1/10 以下の強度であることを特徴とする結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび該化合物を使用した電子写真用感光体に存する。

本発明を詳細に説明すると、

本発明のオキシチタニウムフタロシアニンは、その X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、

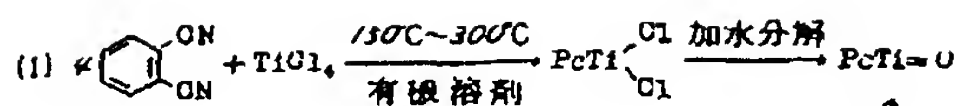


（式中、X はハロゲン原子を表わし、n は 0 から 10 の数を表わす。）

で示されるものが挙げられる。

前記一般式〔1〕において、X が塩素原子で n が 0 から 0.5 迄のものが好ましい。

本発明のオキシチタニウムフタロシアニンは、例えば、1,3-ジシアノベンゼン（o-フタロジニトリル）とチタン化合物から例えば下記(1)又は(2)に示す反応式に従つて容易に合成することができる。



(但し、Pcはフタロシアニン残基を示す。)



すなわち、1,2-ジシアノベンゼン(フタロジニトリル)とチタンのハロゲン化合物を、不活性溶剤中で加熱し、反応させる。

チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタン、四氯化チタンなどを用いることができるが、四塩化チタンがコストの面で好ましい。不活性溶剤としては、トリクロロベンゼン、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエ

ことが望ましい。

この段階で得られるオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルでは、ピークが幅広くなっており、塩素原子が酸素原子に置換する加水分解反応により、結晶配列に乱れが生じていることを示している。このオキシチタニウムフタロシアニンをキノリン、 α -クロロナフタリン、N-メチルピロリドン、等の有機溶剤、好ましくは、N-メチルピロリドンで加熱処理する。

その際、反応物を100℃付近に加熱された反応溶剤で洗浄した後、室温付近で反応溶剤で洗浄し、更に、室温付近でメタノール等の不活性溶剤で洗浄した後、加熱された同不活性溶剤で洗浄すると、電気特性、特に残留電位の低いオキシチタニウムフタロシアニンが得られるので好ましい。

この有機溶剤処理は、通常100～150℃好ましくは、130～170℃で行ない、オキシチタニウムフタロシアニンに対し、等量から

10倍等の反応に不活性な高沸点有機溶剤が好ましく、フタロシアニン類の合成反応の溶剤としてよく用いられるキノリンの様な塩基性溶剤は電気特性の劣るⅡ型の結晶型を与えるので好ましくない。

反応温度は通常150～300℃、特に180～250℃が好ましい。

反応後生成したジクロロチタニウムフタロシアニンを分別し、反応に用いた溶剤で洗浄し、反応時に生成した不純物や、未反応の原料を除く。

次に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類や、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類等の不活性溶剤で、洗浄し反応に用いた溶剤を除去する。

次いで得られたジクロロチタニウムフタロシアニンは、熱水で処理することにより、オキシチタニウムフタロシアニンとなる。熱水処理は、洗液のpHが約5～7になるまで繰返し行なう

100重量倍、好ましくは5～20重量倍の溶剤を用いて行なう。

熱水処理後のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折ピークのブラッグ角 θ 以下に未だある程度の強度の回折ピークがある場合は、この有機溶剤により、更に必要あれば前記不活性溶剤により、本発明で特定する回折ピーク強度となるまで繰返し充分処理する。

かくして、本発明の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを得ることができる。

本発明の感光体につき、更に詳細に説明すると、本発明の感光体は、電荷発生層と電荷移動層が積層された積層型感光体であり、少なくとも、導電性支持体と電荷発生層、電荷移動層から成る。電荷発生層と電荷移動層は、通常は、電荷発生層の上に電荷移動層が積層された構成をとるが、逆の構成でもよい。

又、これらの他に、接層層、ブロッキング層等の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を設けてもよい。導電性支

持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えばアルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属箔のリミネート物、蒸着物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに散布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、板、紙等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となつたプラスチックのシートやドラムが挙げられる。又、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。これらの導電性支持体上に形成する電荷発生層は、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン粒子とバインダーポリマーおよび必要に応じて有機光導電性化合物、色素、電子吸引性化合物等を溶剤に溶解あるいは分散して得られる塗布液を塗布乾燥して得られる。バ

ニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセンの様な側鎖に複素環化合物や縮合多環芳香族化合物を開鎖に有する高分子化合物、低分子化合物としては、ピラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタンの様なトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミンの様なトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン化合物などが挙げられ、特に、直鎖アミノ基やアルコキシ基の様な電子供与性基、あるいは、これらの置換基を有する芳香族環基が置換した電子供与性の大きい化合物が挙げられる。さらに、電荷移動層には必要に応じてバインダーポリマーが用いられる。バインダーポリマーとしては、上記キャリア移動媒体との相溶性が良く、塗膜形成後にキャリア移動媒体が結晶化したり、相分離することのないポリマーが好ましく、それらの例としては、スチレン、

インダーとしては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンとバインダーポリマーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対し、5~500重量部、好ましくは、20~300重量部のバインダーポリマーを使用する。

電荷発生層の膜厚は、0.05~5 μ m、好ましくは0.1~2 μ mになる様にする。

電荷発生層から電荷キャリアーが注入される。電荷移動層は、キャリアーの注入効率と移動効率の高いキャリアー移動媒体を含有する。

キャリアー移動媒体としては、ポリ-N-ビ

酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フタジエン等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。キャリアー移動媒体が高分子化合物の場合は、特にバインダーポリマーを用いなくてもよいが、可とう性の改良等で混合することも行なわれる。低分子化合物の場合は、成膜性のため、バインダーポリマーが用いられ、その使用量は、通常キャリアー移動媒体100重量部に対し50~3000重量部、好ましくは70~1000重量部の範囲である。電荷移動層にはこの他に、塗膜の機械的強度や、耐久性向上のための種々の添加剤を用いることができる。

この様な添加剤としては、周知の可塑剤や、種々の安定剤、流動性付与剤、架橋剤等が挙げ

られる。

〔発明の効果〕

この様にして得られる本発明の結晶型のオキシチタニウムフタロシアンをバインダーポリマー中に分散した電荷発生層を有する電子写真感光体は高感度で、残留電位が低く帯電性が高く、かつ、繰返しによる変動が小さく、特に、画像濃度に影響する帯電安定性が良好であることから、高耐久性感光体として用いることができる。又750~800nmの領域の感度が高いことから、特に半導体レーザープリンタ用感光体に適している。

〔実施例〕

以下に実施例、比較例、および応用例をあげて本発明を更に具体的に説明する。

製造例1

フタロジニトリル97.5gをα-クロロナフタレン750ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン22mlを滴下する。滴下後昇温し、攪拌しながら200~220℃で3時間反応さ

元素分析値 (C₂₂H₁₀N₄TiO)

	C	H	N	O1	灰分 (TiO ₂ として)
計算値(%)	66.68	2.80	19.44	0	13.86
実測値(%)	66.35	3.00	19.42	0.49	13.80

このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを図-1に示す。

図-1から明らかな様に、ブラッグ角(2θ±0.2°)で4°から8°にはピークはなく、9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°、27.1°に強い回折ピークがあり、この内、26.3°のピークが最も強い。この結晶型をI型とする。

この結晶型が製造工程で生じたことを示すために、途中の段階のサンプルのX線回折スペクトルを測定した。

図-2は、熱水懸沈後のサンプル(II型)のスペクトルである。

図-2では、27.3°に鋭いピークを示すが、他のピークは幅広いピークとなり、加水分解反

せた後、放冷し、100~130℃で熱膜^時透過し、100℃に加熱したα-クロロナフタレン200mlで洗浄した。得られた粗ケーキを、α-クロロナフタレン300ml、次にメタノール300mlで室温にて懸沈し、さらに、メタノール800mlで1時間熱懸沈を数回行ない、得られたケーキを水700ml中に懸濁させ、2時間熱懸沈を行なった。

母液のpHは1以下であつた。熱水懸沈を母液のpHが6~7になるまで繰返した。この後、N-メチルピロリドン(三愛化成工業社製)700ml中、140~145℃で2時間熱懸沈を行ない、この操作を4回行なった。

次いで、メタノール800mlで2回熱懸沈を行なった。収量は76.6gであつた。

得られたオキシチタニウムフタロシアニンの元素分析値は次のとおりであつた。

応により、結晶性が乱れたことを示している。

この結晶の状態がN-メチルピロリドンの熱懸沈により、分子の再配列をして、図-1に示される様に、図-2にはなかつた26.3°のピークが最も強いピークとなり、図-2に見られ^て、た7°から8°にある幅広いピークが消失し^た、本発明の結晶型であるI型に変化した。

次に、これらのオキシチタニウムフタロシアニンの吸収スペクトルを測定するために、後述する実施例1の方法によりオキシチタニウムフタロシアニンの分散液を調製し、100μmの膜厚のポリエステルフィルムに塗布、乾燥しオキシチタニウムフタロシアン顔料の分散膜を形成し、吸収スペクトルを測定した。

I型の結晶型の吸収スペクトルを図-3に、II型の結晶型の吸収スペクトルを図-4に示す。

製造例2

製造例1において、反応温度を225℃にして、3時間反応させた以外は、製造例1と同様にして、オキシチタニウムフタロシアンを製

造した。このサンプルのX線回折スペクトルを測定した所、図-5に示す様に、製造例ノのサンプル(図-ノ)と同様同じスペクトルが得られた。ただし、 $2\theta = 6.7^\circ$ 、 7.6° に弱いピークが観測された。これらのピーク強度は最強ピークの 26.3° のピーク強度に対し、それぞれ1.4%、2.6%の比であつた。

製造例3

製造例ノと同様にして熱水処理してⅡ型の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。このオキシチタニウムフタロシアニン5gをキノリン100ml中、140~145℃の温度で2時間熱処理した。この操作を4回行なつた。更にメタノール中、40~65℃で1時間の熱処理を2回行なつた。

得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを図-6に示した。この結晶型はⅠ型と同様のスペクトルを示す。ブラッグ角 6.7° 、 7.6° に弱いピークがみられる。これらのピークの 26.3° のピークに対する強

度比は夫々2.2%、2.0%であつた。

製造例4(比較例)

フタロジニトリル4gをα-クロロナフタレン250ml中に仕込み、加熱溶解した後、四塩化チタン10mlを滴下し、150℃で30分間攪拌行ない、次いで徐々に昇温し、220℃で2時間加熱攪拌を行なつた。その後、攪拌をしながら放冷し、反応系の温度が100℃に下つた時点で熱処理し、次いでメタノール熱処理、熱水煮沸処理(溶液のpHは1以下であつた)を各1回行なつた後、N-メチルピロリドンにより120℃で1時間熱処理を行ない、熱処理後、メタノールで熱処理し処理した後、減圧乾燥により、青色粉末のオキシチタニウムフタロシアニン29.5gを得た。

この化合物の元素分析値は以下のとおりであつた。

元素分析値(C₁₂H₁₀N₂TiO)

	O(%)	H(%)	N(%)	Ti(%)
計算値	66.68	2.80	19.44	—
実測値	66.49	3.02	19.35	0.85

またX線回折スペクトルを図-7に示した。ブラッグ角 7.0° 、 7.6° に回折ピークが見られる。これらのピークの 26.3° に対する強度比は夫々10.9%、23.6%であつた。

実施例ノ

製造例ノで製造したオキシチタニウムフタロシアニン0.4g、ポリビニルブチラール0.2gを4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン30gと共に、サンドグラインダーで分散し、この分散液をポリエステルフィルム上に蒸着したアルミ蒸着層の上にフィルムアブリケータにより乾燥膜厚が0.3g/m²となる様に塗布、乾燥し、電荷発生層を形成した。

この電荷発生層の上に、4-N,N-ジエチルアミノペンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン

90部とポリカーボネート樹脂(三愛化成工業社製、ノバレックス7025A)100部から成る膜厚17.5μmの電荷移動層を積層し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

この感光体の感度として半減露光量(E_{1/2})を静電複写紙試験装置(川口電機製作所製モデルBP-428)により測定した。すなわち、暗所でコロナ電流が23μAになる様に設定した印加電圧によるコロナ放電により感光体を負帯し、次いで5luxの照度の白色光により露光し、表面電位が-450Vから-225Vに半減するに要した露光量(E_{1/2})を求めた所、0.57lux・secであつた。このときの感光体の帯電圧(初期の表面電位)は-746V、暗減率は23V/sec、露光10秒後の表面電位(残留電位)は-5Vであつた。次に、この感光体を帯電後、暗減率0.4秒、400luxの白色光を2.0秒露光するサイクルにより繰返し特性の評価を行なつた。2000回繰返し後の帯電率は、初期の75%、残留電位は-9Vであつた。

実施例 2

実施例 1 の電荷移動層において、 α -N,N-ジエチルベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾンの代りに、N-メチル-3-カルバゾールカルバルデヒドジフェニルヒドラゾン70部とD-ニトロベンゾイルオキシベンザルマロノニトリル30部を用い、膜厚を1.3 μm とする他は実施例 1 と同様にして積層型感光層を有する感光体を得た。この感光体の初期の感度は0.65 lux \cdot sec、帯電圧は-6.8V、暗減衰は1.0 V/sec、残留電位は-1.8Vであつた。又、コロナ電流50 μA の条件での帯電圧は-9.63Vであつた。

2000回繰返し後の帯電圧は初期の100.5%とほとんど変動がなく、きわめて安定していた。残留電位は-3.8Vであつた。半減感光量として、表面電位が-400Vから-200Vに半減するに要する露光量を測定した所、初期で0.60 lux \cdot sec、2000回後で0.61 lux \cdot secとほとんど変動がなかつた。

タロシアニンの代りに、製造例 2 で製造したオキシチタニウムフタロシアニンを用いる他は実施例 2 と同様にして感光体を作製した。

この感光体の初期の感度は0.69 lux \cdot sec、帯電圧は-6.05V、暗減衰は1.2 V/sec、残留電位は-2.1Vであつた。又コロナ電流50 μA の条件での帯電圧は-9.30Vであつた。

2000回繰返し後の帯電圧は初期の100.3%とほとんど一定であり、残留電位は-4.0Vであつた。

この様に、本実施例のオキシチタニウムフタロシアニンはX線回折スペクトルで4.7°、7.6°にごく弱い回折ピークが観測されているが、電気特性には大きな影響がなく、感光体作製時のロット振れの範囲内の変動しか示さず、きわめて良好な性能を示した。

実施例 3

実施例 2 において用いたオキシチタニウムフタロシアニンの代りに、製造例 3 で製造したオキシチタニウムフタロシアニンを用いる他は、

実施例 2 と同様にして感光体を作製した。図-8に測定した分光感度曲線を示す。図-8の縦軸は感度として半減露光量の逆数を、横軸は波長を示す。図-8から明らかな様に、750~800nmの半導体レーザ光領域では、ほぼ同じ感度であり、半導体レーザのロット振れや温度による発振波長の変動に対しても感度は安定していることを示している。

800nmの光に対する半減露光量は0.39 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ と きわめて高感度である。

この様に、本発明の結晶型(I型)のオキシチタニウムフタロシアニンは、帯電性が良好であり、暗減衰、残留電位が小さく、750~800nmの半導体レーザ光領域で高感度である。しかも、繰返し使用によつても帯電圧がほとんど変動せず、きわめて安定していることがわかつた。

実施例 3

実施例 2 において用いたオキシチタニウムフ

タロシアニンの代りに、製造例 2 で製造したオキシチタニウムフタロシアニンを用いる他は実施例 2 と同様にして感光体を作製した。

この感光体の初期の感度は0.77 lux \cdot sec、帯電圧は-5.95V、暗減衰は1.3 V/sec、残留電位は-2.7Vであつた。

2000回繰返し後の帯電圧は初期の100.0%とほとんど変動がなかつた。

比較例 1

実施例 2 で用いたオキシチタニウムフタロシアニンの代りに、製造例 1 で得られたII型の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを用いて感光体を作製し、電気特性を測定した。これらの結果を図-9に示す。

表から明らかな様に、本発明の結晶型であるI型に比べ、II型は帯電圧が低く、しかも暗減衰や残留電位も大きい。さらに、印加電圧(コロナ電流)を高くしても帯電圧の上昇度が小さく、飽和帯電圧が低いことを示している。

帯電圧の安定性は感光体の耐久性に大きく影響する。実用化できるレベルは、この評価で90%以上のものと考えられ、比較例のサンプル

ルは実用化するには不十分である。

この様に、本発明の電子写真用感光体は特定の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニン分散層を電荷発生層とすることにより、帯電性が良好で、高感度であり、暗減衰、残留電位が小さく、特に繰返し安定性にすぐれた、耐久性のある感光体であり、特に半導体レーザー用感光体に適している。

表 / 感光体の電気特性

	結晶型 (処理剤)	初期特性				繰返し特性 *2 帯電圧変動 (%)
		帯電圧 (V)		感度 (lux · sec)	暗減衰 (%/sec)	残留電位 (V)
		*1 22 μ A	*1 55 μ A			
実施例2	I型	-615	-963	0.65	10	100.5
比較例1	II型	-540	-788	0.70	34	84.4

*1 コロナ電流値

*2 初期の帯電圧に對する2000回の繰返しの割合

比較例2

実施例1において、製造例1で製造したオキシチタニウムフタロシアニンの代りに製造例4で製造したオキシチタニウムフタロシアニンを使用するほかは同様にして電子写真感光体を得た。

この感光体を使用して $E_{1/2}$ を求めたところ、 $1.0 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ であった。また、このときの帯電圧は -520 V 、暗減衰は 2 \% / sec 、露光10秒後の表面電位は -27 V であつた。又、コロナ電流 $50 \mu\text{A}$ での帯電圧は -770 V であつた。

次に、この感光体を帯電後、暗減衰0.4秒、 400 lux の白色光を2.0秒露光するサイクルにより繰返し特性の評価を行なつた。2000回繰返し後の帯電圧は、初期の55%、残留電位は -54 V であつた。

* 図面の簡単な説明

図1および図2は、製造例1で得られた本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニ

ンのX線回折スペクトルおよび吸収スペクトルを示す。

図3および図4は、製造例1における熱水懸洗後のサンプルのX線回折スペクトルおよび吸収スペクトルを示す。

図5および図6は、製造例2および製造例3で得られた本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを示す。

図7は、製造例4で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを示す。

図8は、実施例2で得られた感光体の分光感度曲線を示す。

出 願 人 三 菱 化 成 工 業 株 式 有 限 公 司

代 理 人 井 上 士 長 谷 川 一

ほかノ名

図 - 1

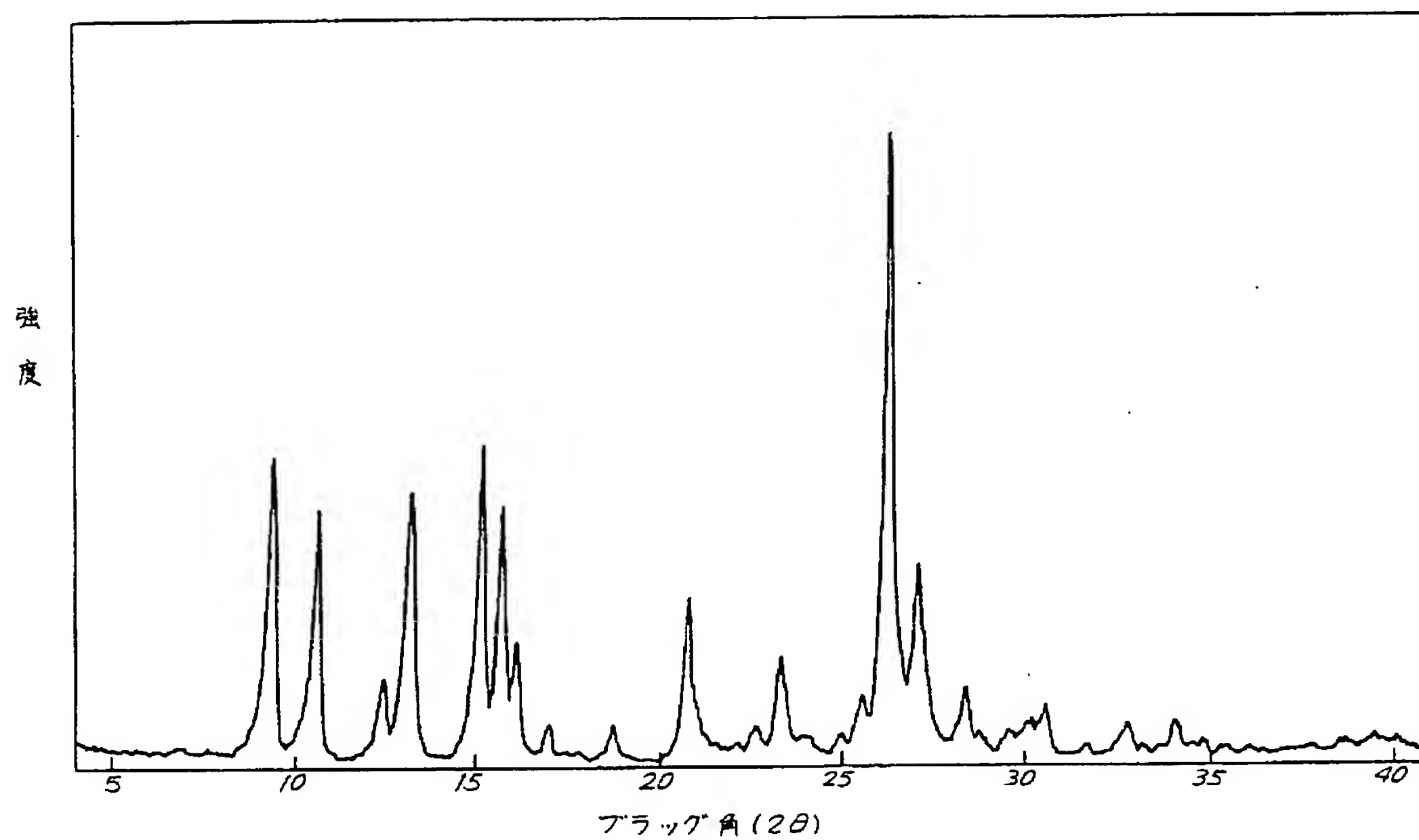


図 - 2

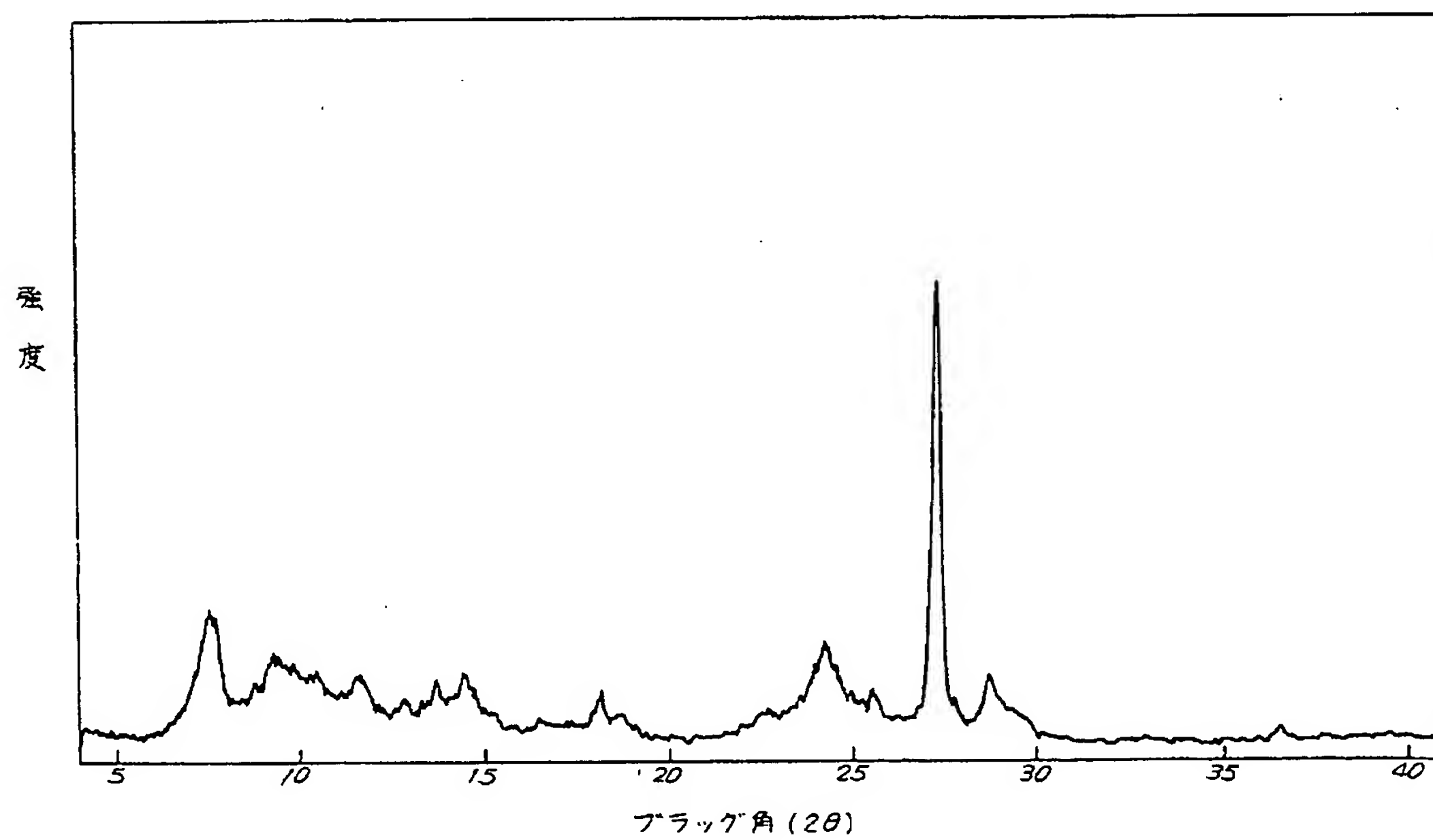


図 - 3

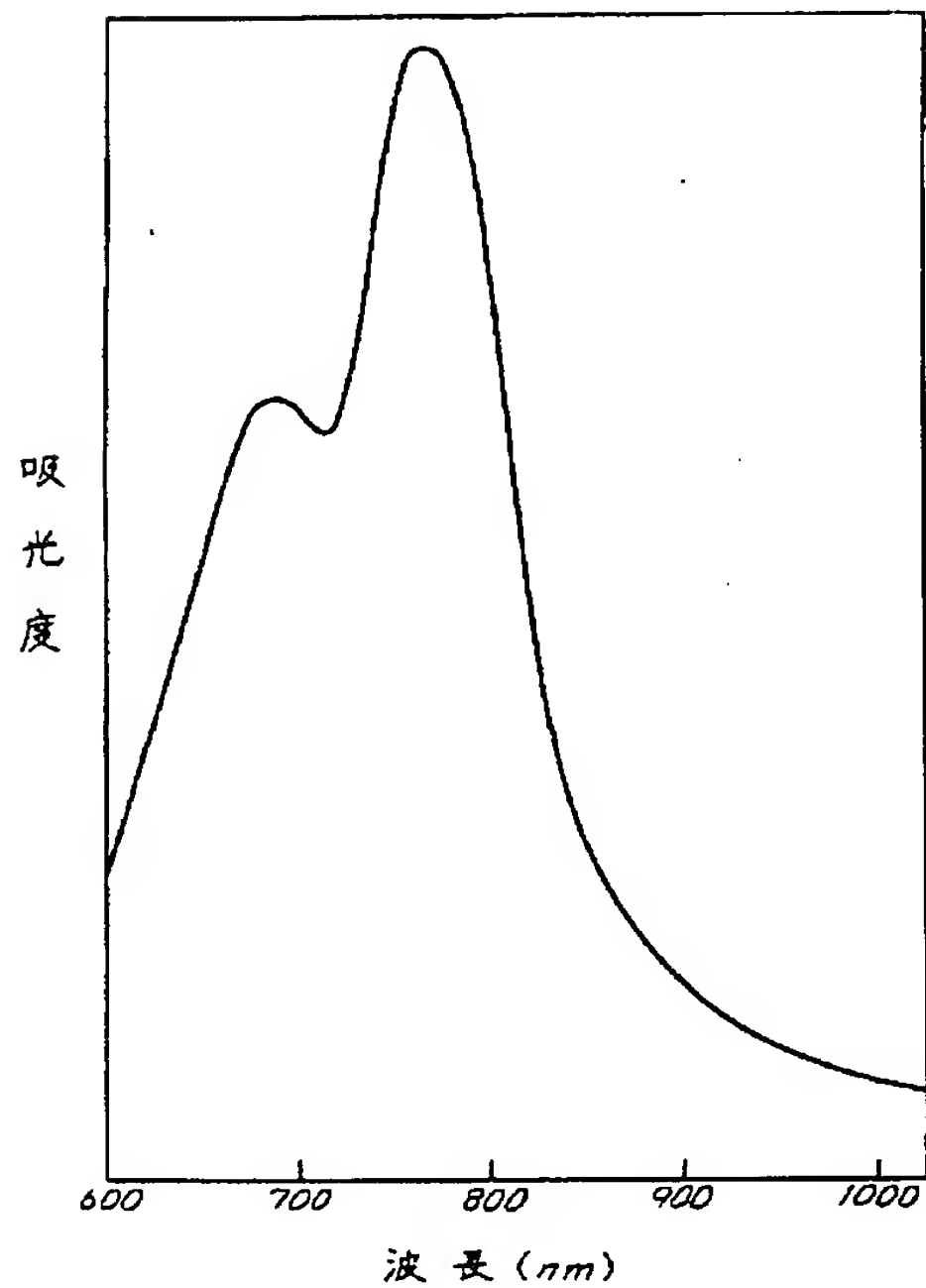


図 - 4

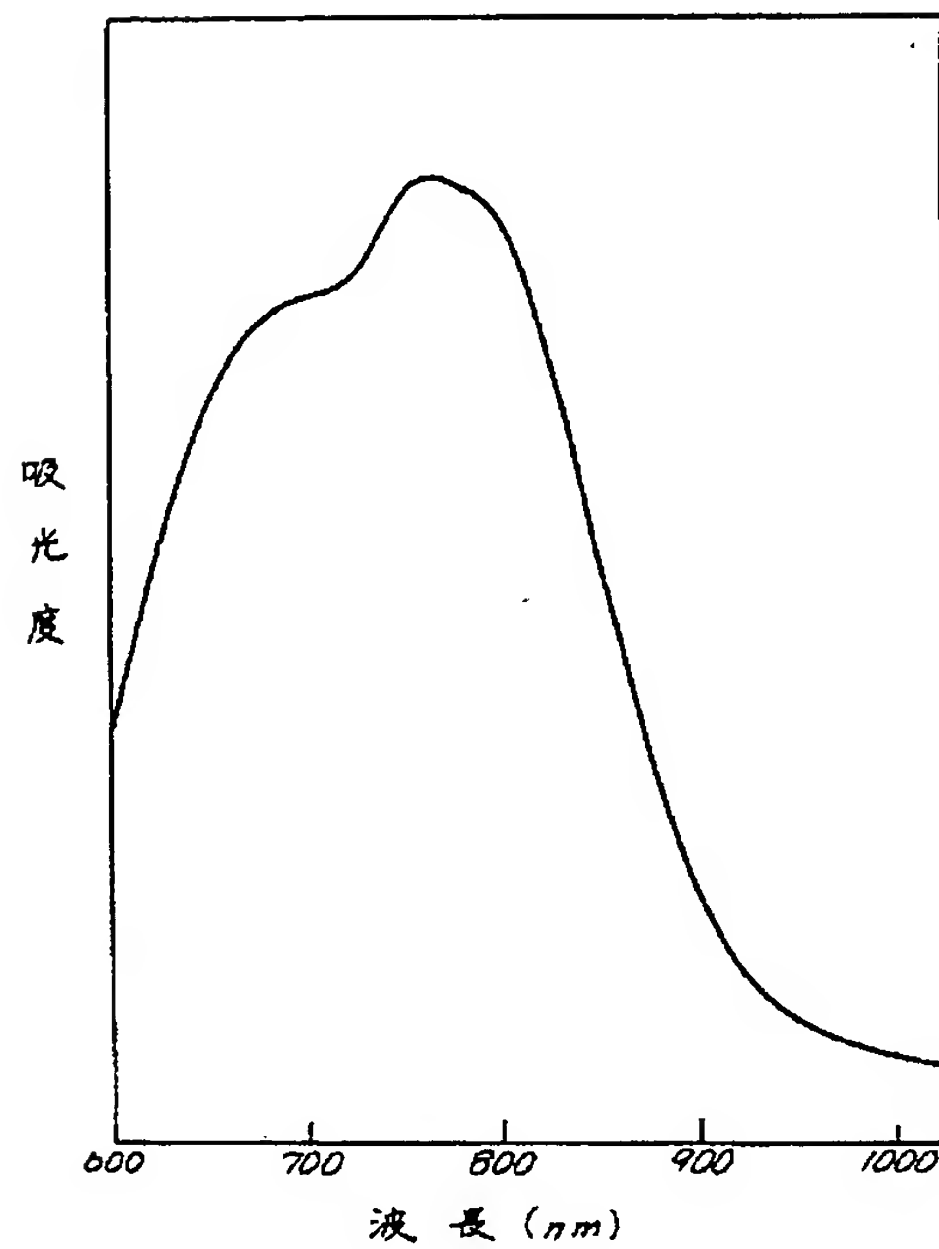


図 - 5

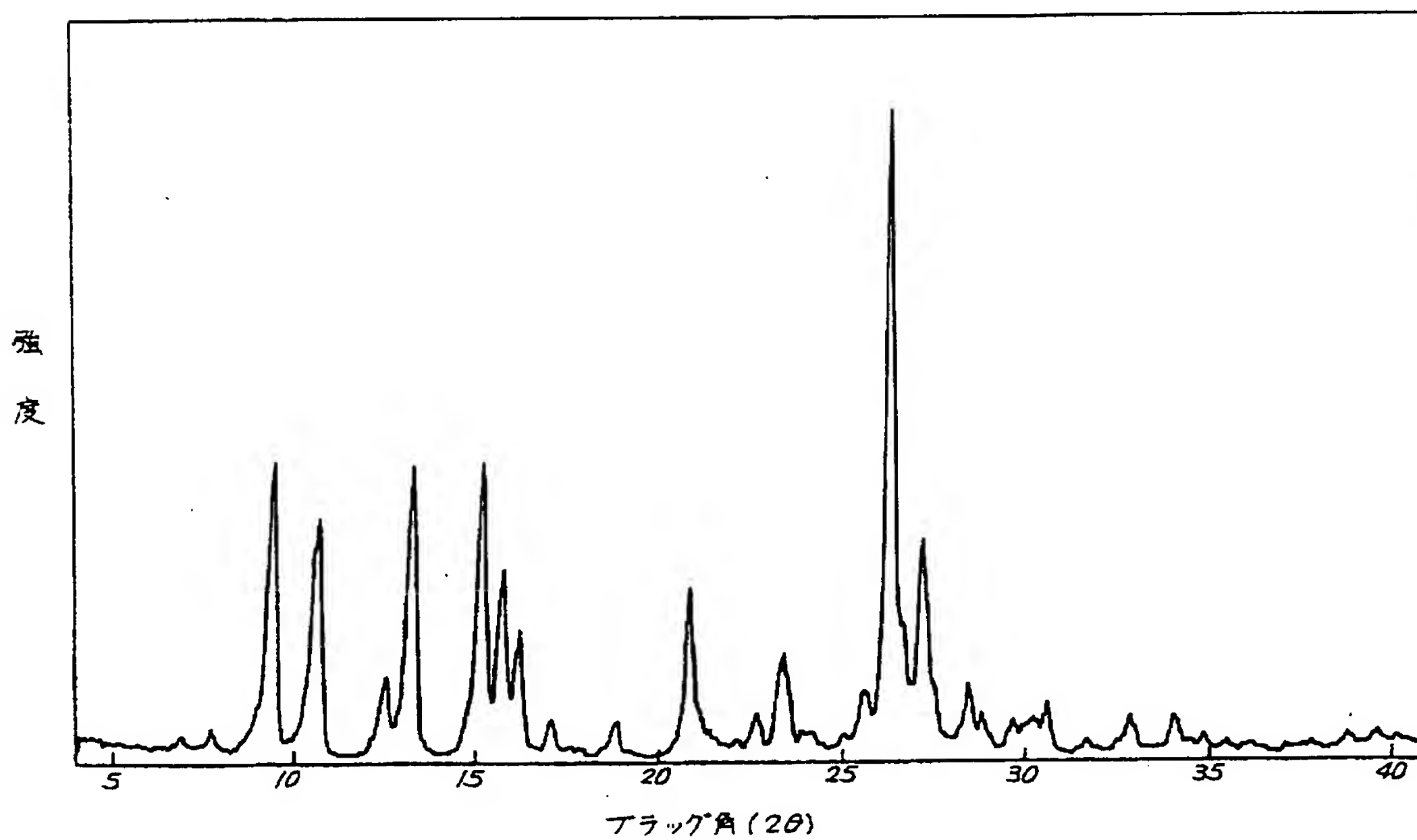


図 - 6

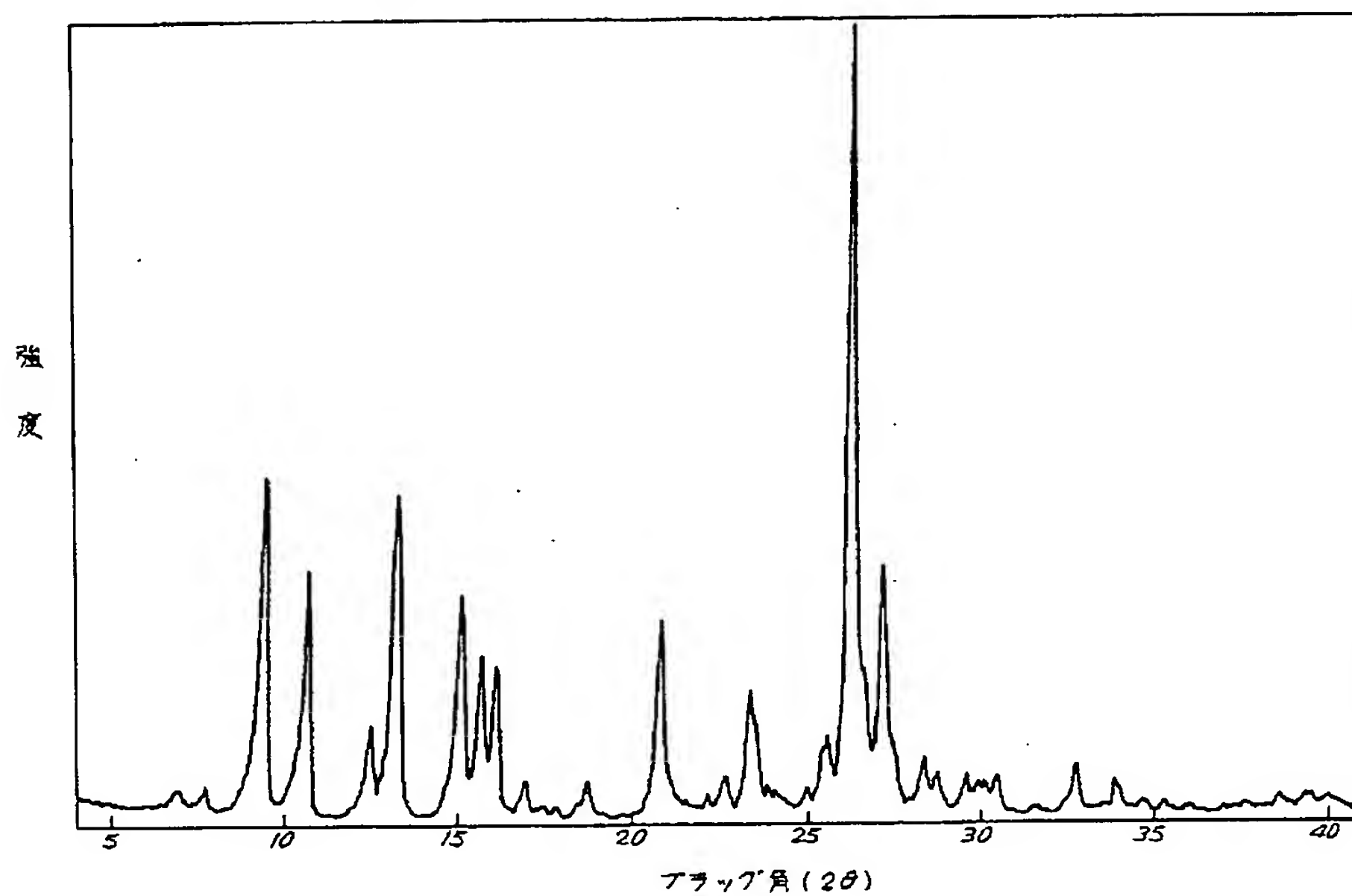


図 - 7

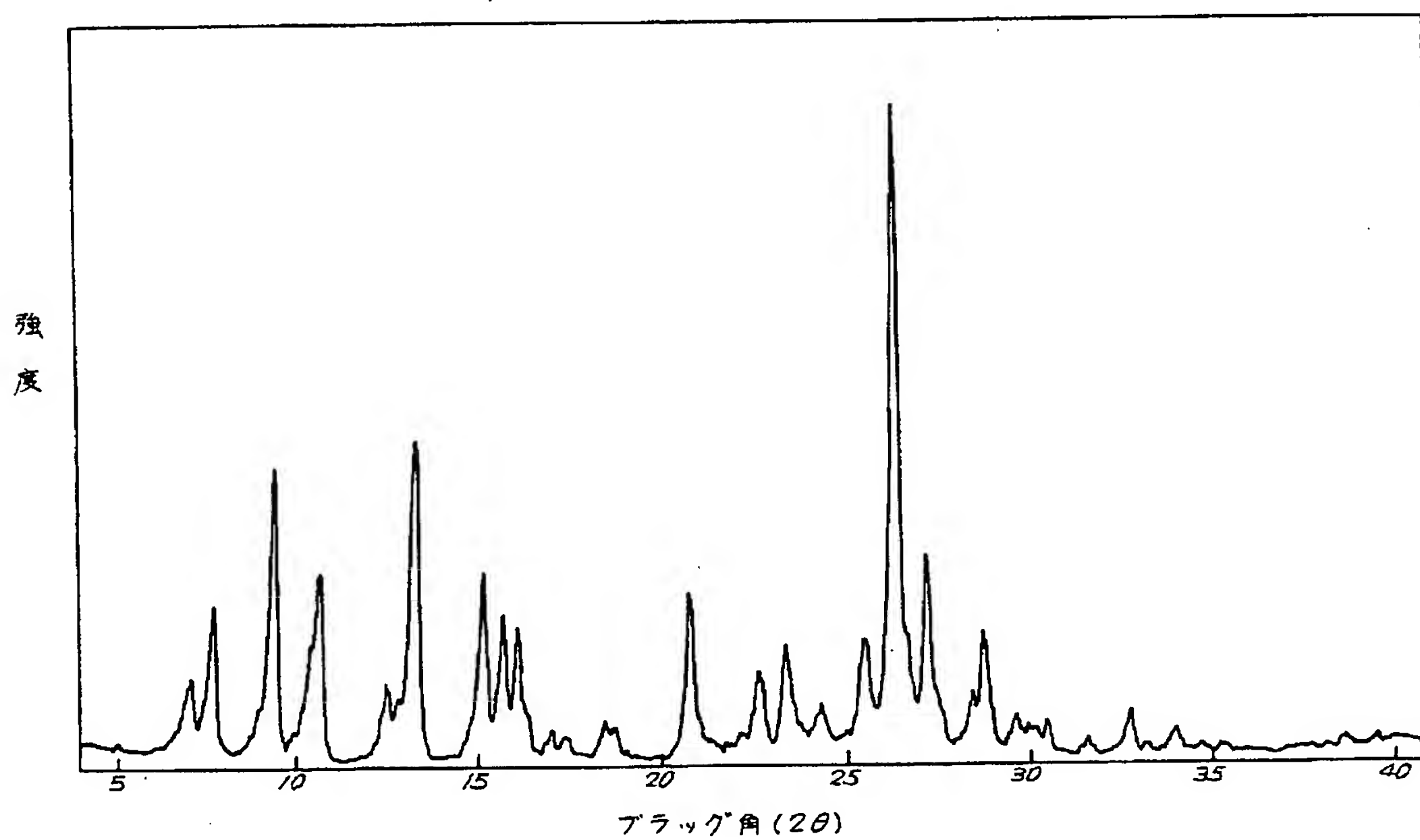
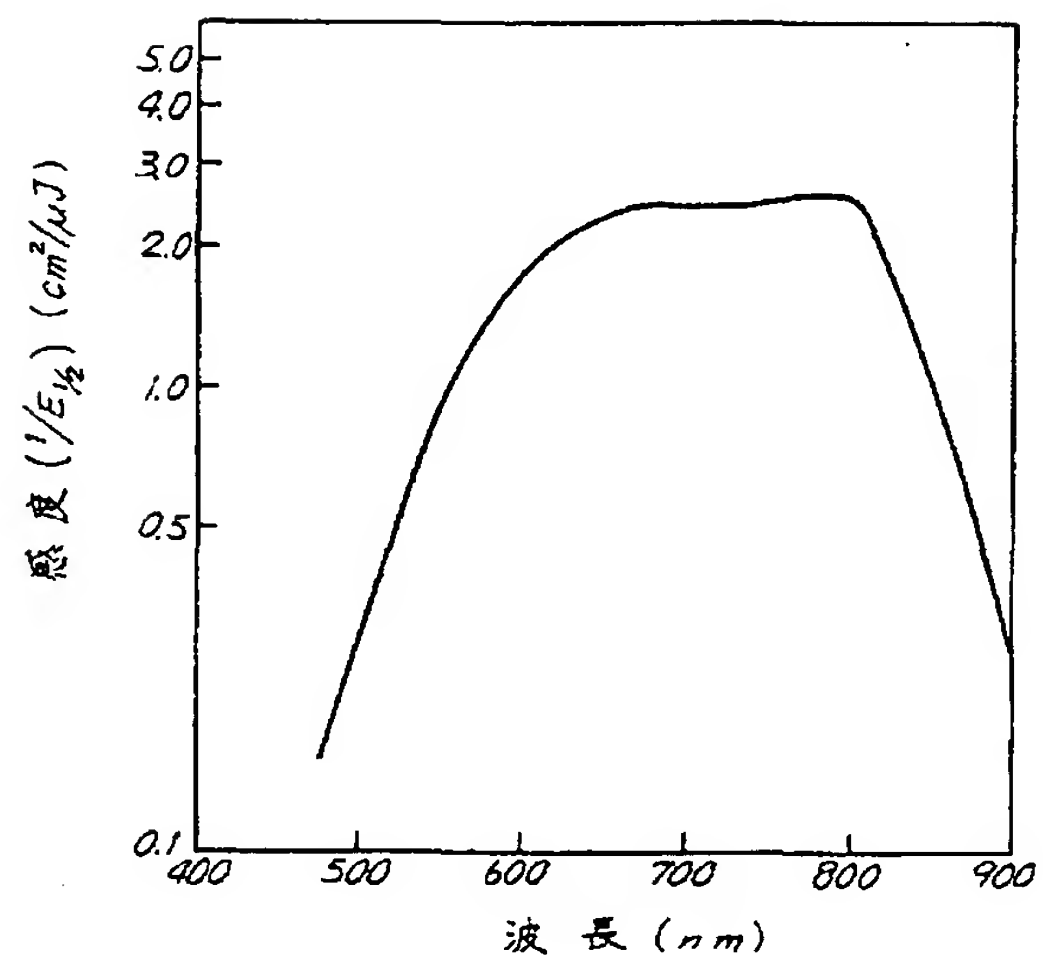


図 - 8



第1頁の続き

⑫発 明 者 臨

護 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

手続補正書 (自発)

昭和60年11月 // 日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示 昭和60年特許願第205541号
- 2 発明の名称 結晶型オキシチタニウムフタロシアニン
および電子写真用感光体

- 3 補正をする者
事件との関係 出願人
(596) 三菱化成工業株式会社

- 4 代理人
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱化成工業株式会社内
☎(283) 6976
(6806) 弁理士 長谷川 (ほか 1名)

- 5 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

- 6 補正の内容

- (1) 明細書第15頁第2行に「ましく、…」とあるのを
「ましい。…」と訂正する。
- (2) 同第15頁第2～5行に「フタロシアニン類の……好ましくない。」とあるのを削除する。

③ 同第17頁第3行に「熱水処理後の…」とあるのを

「有機溶剤処理後の…」と訂正する。

(4) 同第17頁第6～7行に「更に必要あれば前記不活性溶剤により、」とあるのを削除する。

以上